

Se. 10/649,868

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-321714

(P 2 0 0 0 - 3 2 1 7 1 4 A)

(43) 公開日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03C 1/73	503	G03C 1/73	503
	531	1/00	531
	351	5/08	351
G11B 7/0045		G11B 7/0045	Z
7/24	516	7/24	516
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全16頁)			

(21) 出願番号 特願2000-65344 (P 2000-65344)

(22) 出願日 平成12年3月9日 (2000. 3. 9)

(31) 優先権主張番号 特願平11-64406

(32) 優先日 平成11年3月11日 (1999. 3. 11)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 591001514

入江 正浩

福岡県福岡市早良区室見4丁目24番 25-706号

(72) 発明者 入江 正浩

福岡県福岡市早良区室見4丁目24番25-706号

(72) 発明者 前田 修一

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100086911

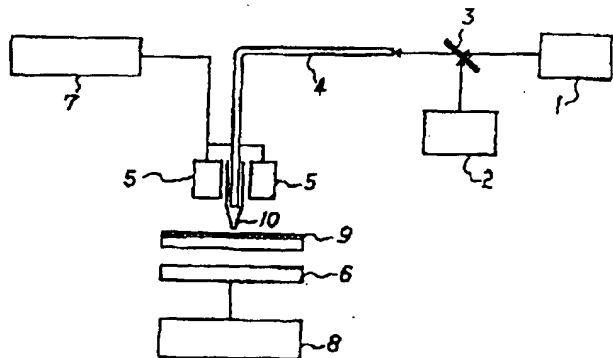
弁理士 重野 剛

(54) 【発明の名称】 近接場光記録媒体及び近接場光記録方法

(57) 【要約】

【課題】 より一層の高密度記録が可能で、かつ光記録媒体としての実用上十分な耐久性を備えた光記録媒体、および光記録方法を提供する。

【解決手段】 光源の波長よりも微小なサイズのビームスポット径を有するエバネッセント光を用いた記録・再生・消去が可能な近接場光記録媒体。該光記録媒体の記録層は、ガラス転移点55℃以上のフォトクロミック材料を主体とする、アモルファス状の層よりなる。この近接場光記録媒体を用いる近接場光記録方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光源の波長よりも微小なサイズのビームスポット径を有するエバネッセント光を用いた記録・再生・消去が可能な近接場光記録媒体において、該光記録媒体の記録層が、ガラス転移点55℃以上のフォトクロミック材料を主体とする、アモルファス状の層よりなることを特徴とする近接場光記録媒体。

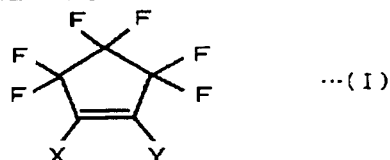
【請求項2】 請求項1において、該フォトクロミック材料が、ガラス転移点55℃以上のジヘテロアリールエテン系化合物であることを特徴とする近接場光記録媒

体。

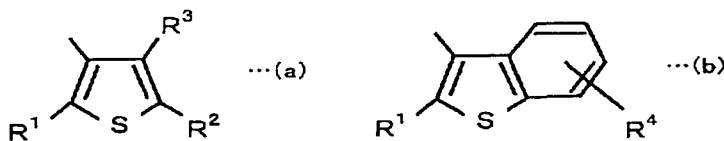
【請求項3】 請求項2において、該ジヘテロアリールエテン系化合物が、ヘテロアリール部にピロール環、チオフェン環、フラン環又はセレンフェン環を有することを特徴とする近接場光記録媒体。

【請求項4】 請求項2又は3において、該ジヘテロアリールエテン系化合物が下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする近接場光記録媒体。

【化1】



(I) 式中XおよびYは、各々独立に下記部分構造(a)または(b)を表す。



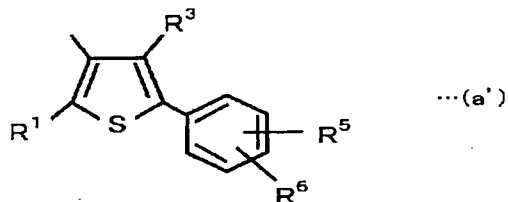
(a)、(b)において、R¹は置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアルコキシ基を表す。R²は置換されていてもよい鎖状または環状のアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、または置換されていてもよい芳香族環基(複素環基を含む)を表す。R³は水素原子、置換されていてもよい鎖状または環状のアルキル基、または置換されていてもよいアルコキシ基を表す。R⁴は水素原子、置換されていてもよい鎖状または環状のアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよい芳香族環基(複素環基を含む)、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいヘテロアリールオキシ基、または置換されていてもよいヘテロアリールチオ基を表す。

但し、XおよびYの両方が(b)構造である場合、2つのR⁴が同時に水素原子になることはない。

【請求項5】 請求項4において、一般式(I)におけるXおよびYの少なくとも一方が下記構造(a')である

ることを特徴とする近接場光記録媒体。

【化2】



(a')において、R¹およびR³は前記定義に同じ。R⁵およびR⁶は各々独立に、水素原子、置換されていてもよい鎖状または環状のアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよい芳香族環基(複素環基を含む)、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいヘテロアリールオキシ基、または置換されていてもよいヘテロアリールチオ基を表す。

【請求項6】 請求項4において、一般式(I)におけるXおよびYの両方が前記構造(b)であることを特徴とする近接場光記録媒体。

【請求項7】 請求項5において、一般式(I)におけるXが前記構造(a')であり、Yが前記構造(b)で

ある(但し、同一分子中のR⁴、R⁵およびR⁶がすべ

て水素原子になることはない) ことを特徴とする近接場光記録媒体。

【請求項 8】 請求項 5 において、一般式 (I) における X および Y の両方が前記構造 (a') である (但し、同一分子中の R⁵ および R⁶ がすべて水素原子になることはない) ことを特徴とする近接場光記録媒体。

【請求項 9】 請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項において、フォトクロミック材料のガラス転移点が 6 0 °C 以上であることを特徴とする近接場光記録媒体。

【請求項 1 0】 請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項において、前記記録層は、アモルファス状の前記ジヘテロアリールエテン系化合物を含み、かつ実質的にバインダーなしに形成された層であることを特徴とする近接場光記録媒体。

【請求項 1 1】 請求項 1 ないし 1 0 のいずれか 1 項において、前記記録層の光学濃度 (OD 値) が、その膜厚を 1 0 0 nm としたとき 0. 4 以上であることを特徴とする近接場光記録媒体。

【請求項 1 2】 請求項 1 ないし 1 1 のいずれか 1 項に記載の近接場光記録媒体を用い、該近接場光記録媒体の記録層の全面に予め紫外線を照射して該記録層に含まれるフォトクロミック材料を閉環体にした後、光源の波長よりも微小なサイズのビームスポット径を有するエバネッセント光によって該フォトクロミック材料を開環させることにより信号を記録することを特徴とする近接場光記録方法。

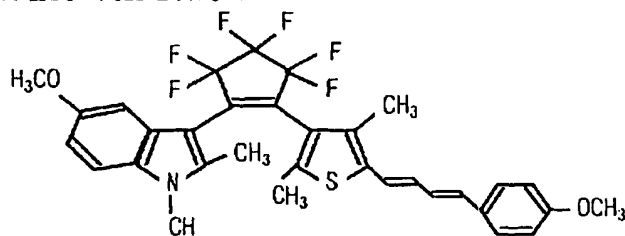
【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光源の波長よりも微小なサイズのビームスポット径を有するエバネッセント光を用いた記録・再生・消去が可能な近接場光記録媒体及び近接場光記録方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 光メモリの記録密度の向上を目的とし



【0 0 0 8】 この特開平 6 - 2 6 7 0 7 1 号公報記載の方法によれば、電極或いは磁石を用いることなく、高密度記録を行うことができる。

【0 0 0 9】 即ち、電極或いは磁石を用いることなく、エバネッセント光により光記録を行うには、記録媒体自身が他の物理的・化学的摂動がなくてもその光源によってのみ可逆的に 2 状態間で色変化し、なおかつ両状態が熱的に安定であることが必要である。特開平 6 - 2 6 7 0 7 1 号公報では、このような媒体を光記録媒体とし、

て、超解像技術、ピットエッジ記録、V 溝方式等様々な試みが行われている。しかし、これらはいずれもヒートモード記録方式を用いているため、記録の高密度化は限界に達している。近年、ヒートモード記録方式の限界を破ると期待されているのが、光エネルギーをそのまま光記録に用いるフォトンモード記録である。フォトンモード記録では、波長多重、偏光多重が可能となるため同一ピット内に複数個の記録を行うことができ、より高密度化を達成することができる。

【0 0 0 3】 しかしながら、波長多重の場合、吸収波長の異なる多数個のフォトクロミック材料を得ることは困難であり、高々 5 倍程度の記録密度の向上しか期待されない。偏光多重の場合も 2 倍程度の記録密度の向上しか望めない。また、フォトケミカルホールバーニングの場合は、1 0 0 倍以上の多重化が可能であるが、7 7 K 以下の低温を必要とするという欠点を有している。

【0 0 0 4】 これらを克服するために、記録方式に S T M による電界効果と電磁波照射を用いること (特開平 2 - 9 8 8 4 9 号公報参照) 或いはエバネッセント光による光磁気記録 (E. Betzig et al., Appl. Phys. Lett., 6 1, 1 4 2 (1 9 9 2) 参照) が提案されている。

【0 0 0 5】 しかしながら、これらの方式は、電界を印加するための電極又は光磁気記録のための磁石が必要であり、装置が複雑になるという欠点を有している。

【0 0 0 6】 このような問題を解決するものとして、特開平 6 - 2 6 7 0 7 1 号公報には、波長よりも微小なサイズのエバネッセント光を記録・再生・消去光源とし、例えば下記構造式で表されるジアリールエテン誘導体等の、熱不可逆性を有するフォトクロミック材料の高分子分散媒体を、光記録媒体として用いる書き換え可能光記録方法が記載されている。

【0 0 0 7】

【化 3】

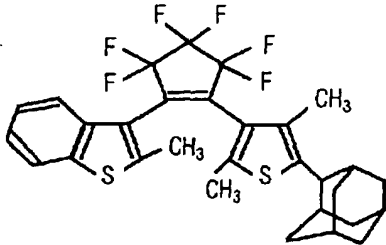
波長よりも微小なサイズのエバネッセント光を記録・再生・消去光源として用いることで、電極や磁石を用いることなく、現状の記録ピットサイズの 1 / 1 0 ~ 1 / 1 0 0 のサイズの記録ピットの形成を可能とし、記録密度を現状の 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 倍に向上させたものである。

【0 0 1 0】 また、特開平 9 - 2 4 1 2 5 4 号公報には、下記構造式で表されるアダマンチル基を有するジヘテロアリールエテン系化合物と、これを用いた光記録媒

体が記載されている。この化合物を溶媒に溶かして塗布・乾燥して得られる膜はアモルファス状であるため、バインダー樹脂を使用することなく光記録媒体の記録層を形成できる旨説明されている。

【0011】

【化4】



【0012】

【発明が解決しようとする課題】光記録媒体の記録層の記録密度を高めるためには、まず、第一に光照射による吸光度、屈折率等の状態量の変化が大きいことが重要である。また、記録層内のフォトクロミック材料分子の存在密度を高めることも極めて重要な要件となる。更に、記録層表面の平坦度を高めることにより、照射光の散乱が減少し記録密度を向上させることができることも期待できる。

【0013】特に、エバネッセント光を用いて情報の記録・再生を行う場合、エバネッセント光発生源から媒体の記録層までの距離が、光源波長の1/4以下と非常に近接している必要があり、この点から記録媒体の表面平滑度が高いことが望まれる。

【0014】しかしながら、上記特開平6-267071号公報では、このような記録密度向上のための配慮がなされていない。つまり、薄膜での透明性（アモルファス性）を確保するためにバインダーを使用しており、フォトクロミック材料が約20倍に希釈されているため、εが低くなり実用性に問題があった。

【0015】特開平9-241254号公報では、同公報に記載されるアダマンチル基を有するジヘテロアリアルエテン系化合物は、溶媒に溶かして塗布・乾燥して得られる膜がアモルファス状であるため、バインダー樹脂を使用することなく光記録媒体の記録層を形成できるとされているが、ここに記載されるアダマンチル基を有する化合物は、ガラス転移点が40℃と低い。このような化合物を用いて形成した光記録媒体の記録層は、高温高湿下では記録後のビット部分の相が変化するため信号が不鮮明になり、正確に情報を読み出すことができなくなる恐れがある。

【0016】本発明は上記従来の問題点を解決し、より一層の高密度記録が可能で、かつ光記録媒体としての実用上十分な耐久性を備えた光記録媒体、および光記録方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の近接場光記録媒体は、光源の波長よりも微小なサイズのビームスポット径を有するエバネッセント光を用いた記録・再生・消去が可能な近接場光記録媒体において、該光記録媒体の記録層が、ガラス転移点55℃以上のフォトクロミック材料を主体とする、アモルファス状の層よりなることを特徴とする。

【0018】本発明の近接場光記録方法は、このような本発明の近接場光記録媒体を用い、該近接場光記録媒体の記録層の全面に予め紫外線を照射して該記録層に含まれるフォトクロミック材料を閉環体にした後、光源の波長よりも微小なサイズのビームスポット径を有するエバネッセント光によって該フォトクロミック材料を開環させることにより信号を記録することを特徴とする。

【0019】本発明の近接場光記録媒体は、エバネッセント光を用いた記録・再生・消去が可能で、記録層がアモルファス状のフォトクロミック材料を主体とし、該フォトクロミック材料のガラス転移点が55℃以上と比較的高い点が特徴である。

【0020】フォトクロミック材料がアモルファス状であれば、記録層表面にフォトクロミック材料分子の結晶に由来する凹凸が発生せず、表面の平坦性に優れ、照射光の散乱が防止される。また、結晶による異方性が解消される。この結果として、スポット径の小さい光記録が可能となる。

【0021】また、フォトクロミック材料のガラス転移点が55℃以上であれば、通常の使用において考えられる環境下での、記録済み光記録媒体の信号劣化は避けられるものと思われる。このガラス転移点は60℃以上であればより一層好ましい。

【0022】なお、本発明の近接場光記録媒体における記録層は、フォトクロミック材料を「主体とする」ものであるが、これは記録層の約80重量%以上、好ましくは90重量%以上がフォトクロミック材料から形成されていることを意味する。さらに好ましくは、記録層は実質的にフォトクロミック材料のみから形成される。即ち、記録層におけるフォトクロミック材料以外の成分としては、各種添加剤や色素、後述するバインダーなどが挙げられるが、フォトクロミック材料の存在密度を上げて、εを向上させるという点からは、できるだけフォトクロミック材料以外の成分を含まない方が好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0024】まず、本発明で用いるフォトクロミック材料について説明する。

【0025】本発明の近接場光記録媒体に好ましいフォトクロミック材料としては、ジヘテロアリアルエテン系化合物が挙げられる。中でも、ヘテロアリアル部にピロール環、チオフェン環、フラン環又はセレンフェン環を

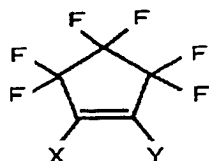
有するものがより好ましい。

【0026】特に、本発明に係るジヘテロアリアルエテン系化合物としては、下記一般式(I)で示される化合

物が好ましい。

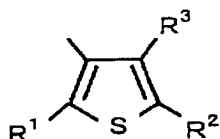
【0027】

【化5】

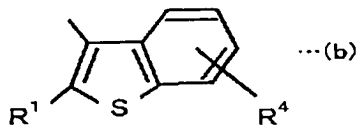


... (I)

(I) 式中XおよびYは、各々独立に下記部分構造(a)または(b)を表す。



... (a)



... (b)

(a), (b)において、R¹は置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアルコキシ基を表す。R²は置換されていてもよい鎖状または環状のアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、または置換されていてもよい芳香族環基(複素環基を含む)を表す。R³は水素原子、置換されていてもよい鎖状または環状のアルキル基、または置換されていてもよいアルコキシ基を表す。R⁴は水素原子、置換されていてもよい鎖状または環状のアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよい芳香族環基(複素環基を含む)、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいヘテロアリアルオキシ基、または置換されていてもよいヘテロアリアルチオ基を表す。

但し、XおよびYの両方が(b)構造である場合、2つのR⁴が同時に水素原子になることはない。

【0028】なお、本明細書中で、置換基として例示する以下の鎖状のアルキル基、アルコキシ基、およびアルキルチオ基は、いずれも直鎖であっても分岐であっても良い。

【0029】上記構造(a), (b)において、R¹としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基などの炭素数1~4の、置換されていてもよい鎖状または環状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、およびブトキシ基などの炭素数1~4の、置換されていてもよいアルコキシ基が挙げられる。なお、「置換されていてもよい」における「置換基」としては、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子、または炭素数1~6のアルコキシ基などが挙げられる。好ましくは、R¹は炭素数1~3の鎖状アルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基である。

【0030】R²としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、デシル基などの炭素数1~20の、置換されていてもよいアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基などの炭素数1~20の、置換されていてもよいアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基などの炭素数1~20の、置換されていてもよいアルキルチオ基；炭素数4の5員環である2-チオフェニル基や2-フラニル基、フェニル基、

ナフチル基などの炭素数4~20の、置換されていてもよい芳香族環基(複素環基を含む)が挙げられる。芳香族環基以外の基に対する、「置換されていてもよい」における「置換基」としては、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子、または炭素数1~6のアルコキシ基などが挙げられる。芳香族環に対する「置換されていてもよい」における置換基については、後述する部分構造(a')の項で述べる。好ましくは、R²は置換されていてもよい芳香族環基(複素環基を含む)である。

【0031】R³としては、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-アミル基、t-ヘキシル基などの炭素数1~10の、置換されていてもよい環状または鎖状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、t-ヘキシルオキシ基などの炭素数1~10の置換されていてもよいアルコキシ基が挙げられる。なお、「置換されていてもよい」における「置換基」としては、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子、または炭素数1~6のアルコキシ基などが挙げられる。好ましくは、R³は炭素数1~3の鎖状アルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基である。

【0032】R⁴としては、水素原子；t-ブチル基、t-アミル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの、第3級または第4級炭素原子を有する炭素数4~8個の、鎖状または環状のアルキル基；トリフルオロメチル基、テトラフルオロエチル基、パーフルオロエチル

基、パーフルオロプロピル基、ジ(トリフルオロメチル)フェニルメチル基などの、フッ素原子および／またはフェニル基で置換された、炭素数1～10のアルキル基；ビニル基、メチルビニル基、メチルエチルビニル基などの、炭素数4～8個のアルケニル基；トリフルオロメチルジフェニルビニル基、ジフェニルビニル基などの、フッ素原子および／またはフェニル基で置換された炭素数2～15のアルケニル基；*t*-ブトキシ基、*t*-アミルオキシ基、*t*-ヘキシルオキシ基などの、第3級または第4級炭素原子を有する、炭素数4～8個のアルコキシ基；トリフルオロメトキシ基、テトラフルオロエトキシ基、パーフルオロエトキシ基、パーフルオロプロピル基、ジ(トリフルオロメチル)フェニルメトキシ基などの、フッ素原子および／またはフェニル基で置換された、炭素数1～15のアルコキシ基；*t*-ブチルチオ基、*t*-アミルチオ基、*t*-ヘキシルチオ基などの、第3級または第4級炭素原子を有する、炭素数4～8個のアルキルチオ基；トリフルオロメチルチオ基、テトラフルオロエチルチオ基、ペンタフルオロエチルチオ基、パーフルオロプロピルチオ基、ジ(トリフルオロメチル)フェニルメチルチオ基などの、フッ素原子および／また

10

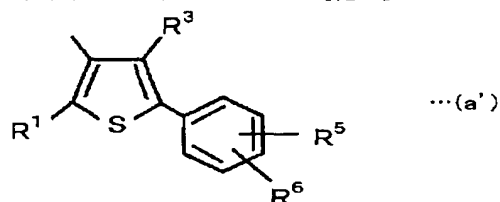
20

はフェニル基で置換された、炭素数1～10のアルキルチオ基；フェニル基、ナフチル基、チオフェン基、インドール基などの、置換されていてもよい芳香族環基(複素環基を含む)；フェノキシ基、ナフトキシ基などの、置換されていてもよいアリールオキシ基；チオフェンオキシ基、インドールオキシ基などの、置換されていてもよいヘテロアリールオキシ基；フェニルチオ基、ナフチルチオ基などの、置換されていてもよいアリールチオ基；チオフェンチオ基、インドールチオ基などの、置換されていてもよいヘテロアリールチオ基；などが挙げられる。なお、芳香族環基(複素環基を含む)、即ち、(ヘテロ)アリール基、(ヘテロ)アリールオキシ基、(ヘテロ)アリールチオ基に対する、「置換されていてもよい」における「置換基」としては、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子、または炭素数1～6アルキル基、または炭素数1～6のアルコキシ基などが挙げられる。

【0033】前記部分構造(a)は、好ましくは下記構造(a')である。

【0034】

【化6】



(a')において、 R^1 および R^3 は前記定義に同じ。 R^5 および R^6 は各々独立に、水素原子、置換されていてもよい鎖状または環状のアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよい芳香族環基(複素環基を含む)、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいヘテロアリールオキシ基、または置換されていてもよいヘテロアリールチオ基を表す。

【0035】上記構造(a')において、 R^5 および R^6 としては、各々独立に、 R^4 として前記した基がすべて挙げられる。また、 R^5 および R^6 の内、水素原子ではない基の結合位置は、チオフェン環に対してパラ位であることが好ましい。 R^5 および R^6 がいずれも水素原子ではない場合は、いずれか一方がチオフェン環に対してパラ位に結合していることが好ましい。

40

【0036】本発明におけるジヘテロアリールエテン系化合物として、特に好ましくは一般式(I)におけるXおよびYがいずれも部分構造(b)であるもの、Xが部分構造(a')でYが部分構造(b)であるもの(但し、同一分子中の R^4 、 R^5 および R^6 がすべて水素原子になることはない)、またはXおよびYがいずれも部分構造(a')であるもの(但し、同一分子中の R^5 および R^6 がすべて水素原子になることはない)、のいずれかである。

【0037】本発明の近接場光記録媒体において、記録層に使用するジヘテロアリールエテン系化合物は、ガラス転移点が55℃以上、好ましくは60℃以上のアモルファス状であり、アモルファス状であるためには、前記一般式(I)において、①部分構造(a')が有する R^5 もしくは R^6 、または②部分構造(b)が有する R^4 、の少なくとも一方が、比較的嵩高い基であることが好ましい。

【0038】しかし、この基が嵩高い基であっても、本発明に不相当である場合があり、例えば分子量が大きすぎると、記録層中のフォトクロミック材料分子の存在密度が低くなり、またガラス転移点が低下する傾向があるため、光記録媒体として好ましくない。

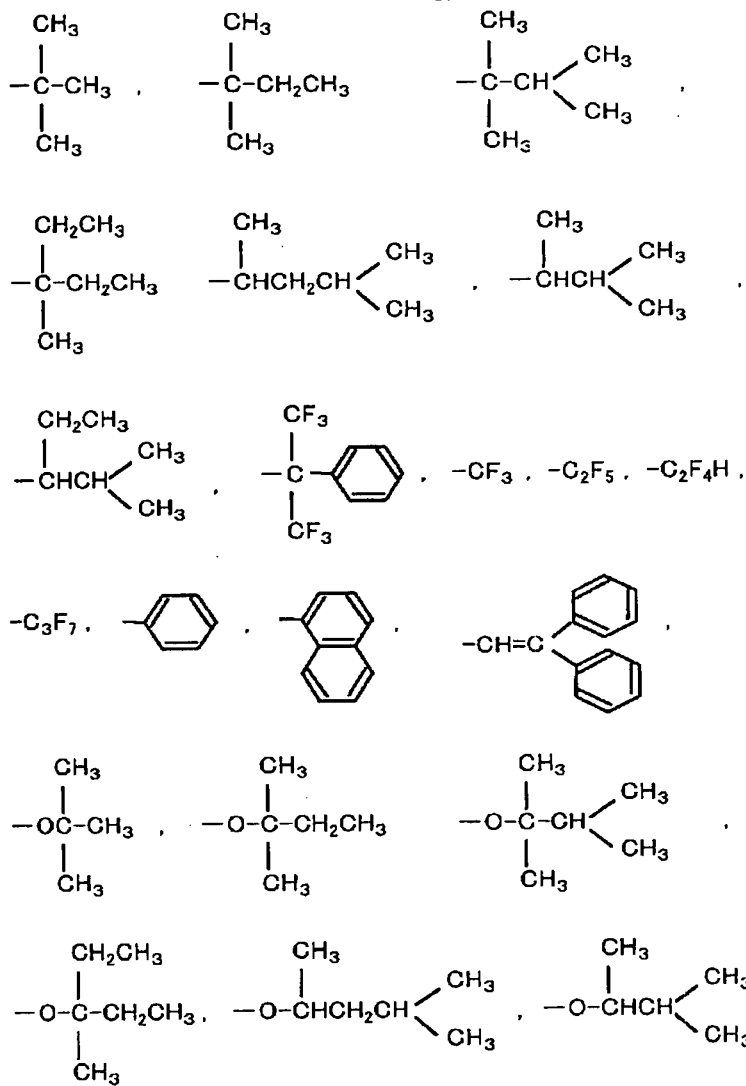
【0039】これらを考慮した結果、 R^4 、 R^5 、および R^6 は、水素原子か、または以下に例示する基から選ばれることが特に好ましい。但し、一つの化合物が有す

50

る R^4 、 R^5 、および R^6 が全て水素原子になることはない。

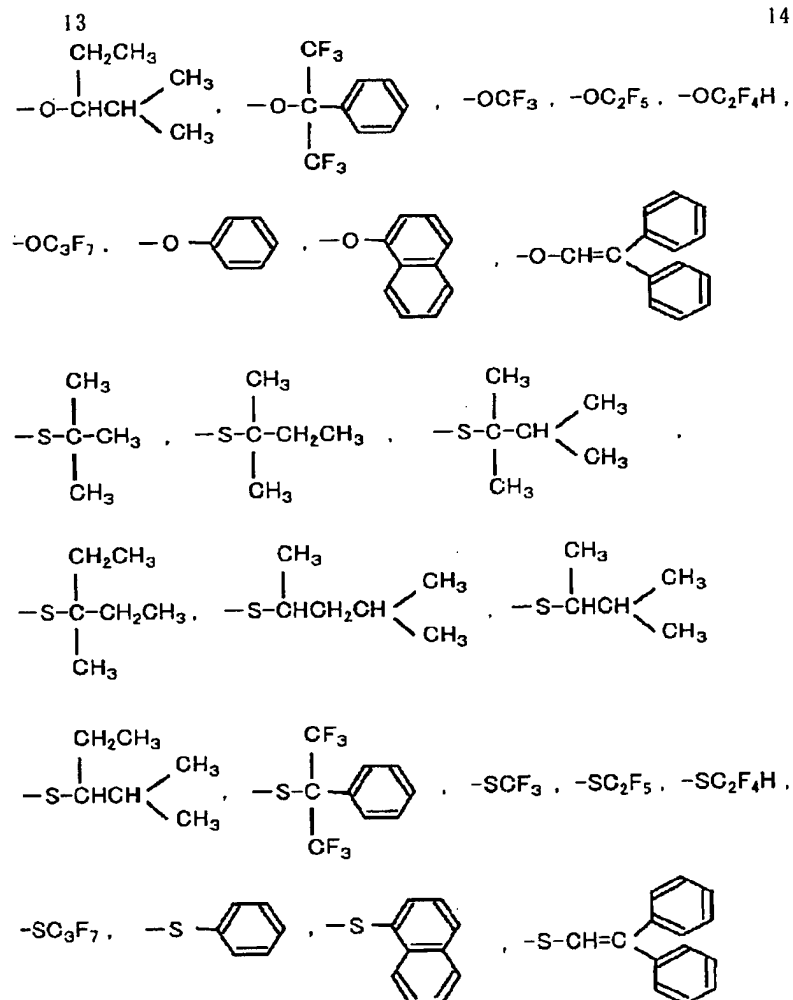
【0040】

【化7】



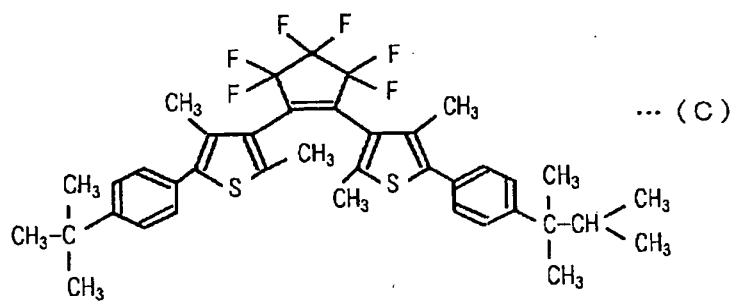
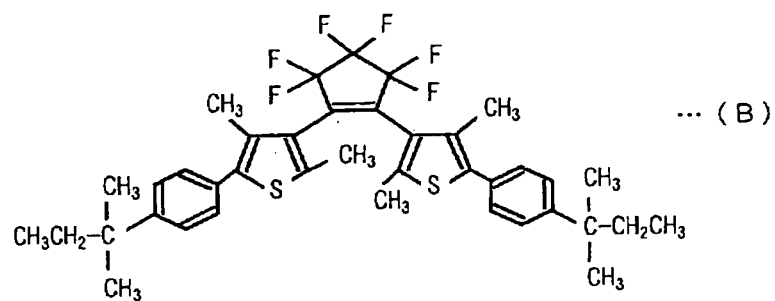
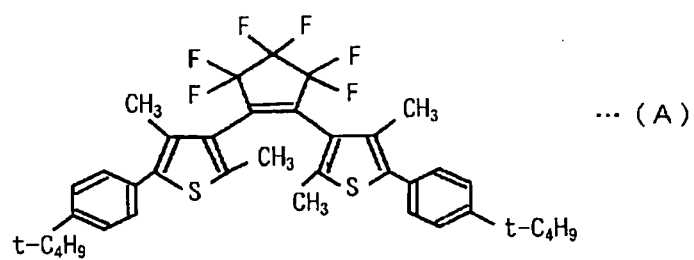
【0041】

【化8】



【0042】本発明におけるジヘテロアリアルエテン系化合物の具体例としては、下記化合物 (A) ~ (M) が挙げられる。

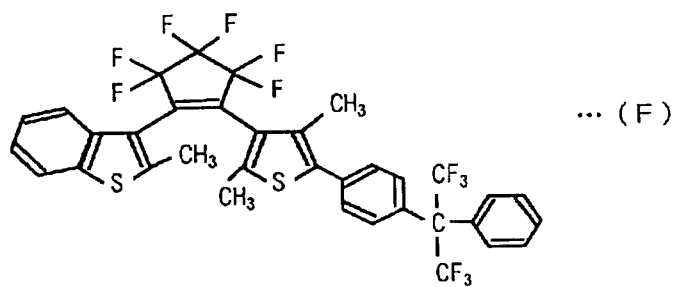
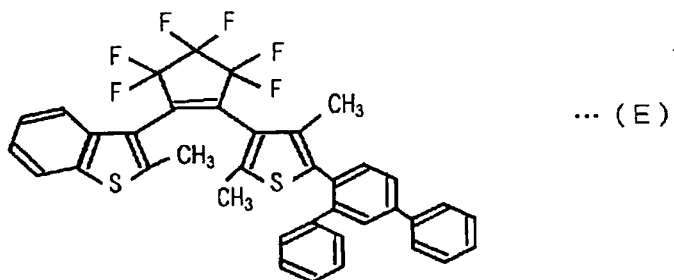
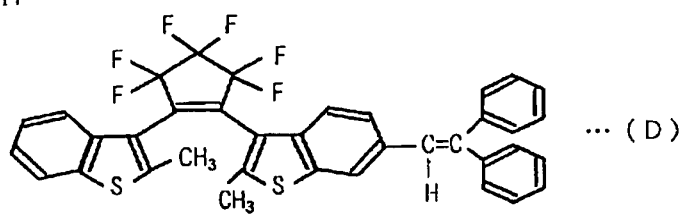
【0043】
【化9】



【 0 0 4 4 】

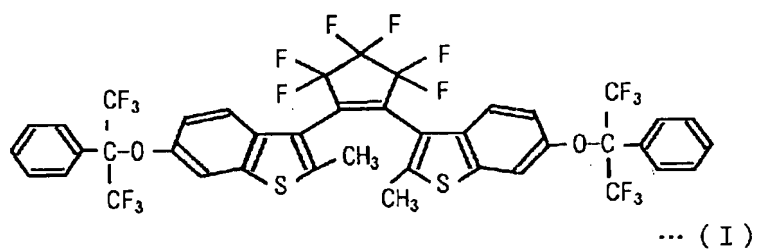
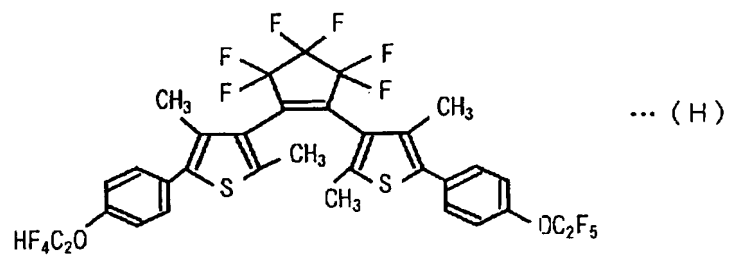
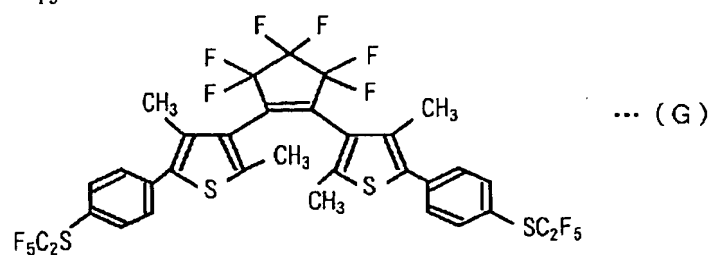
【 化 1 0 】

17



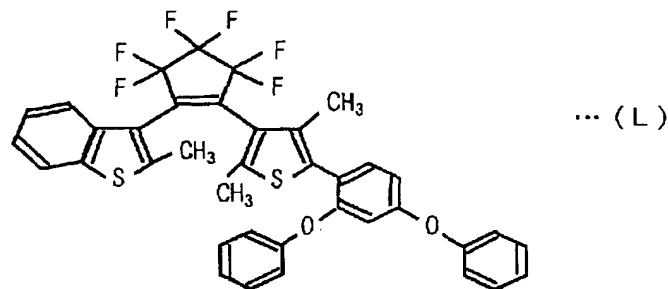
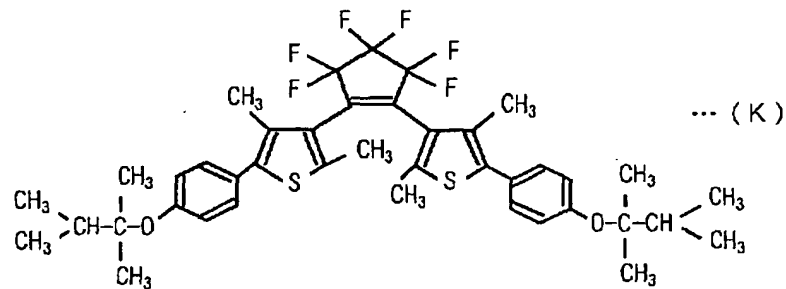
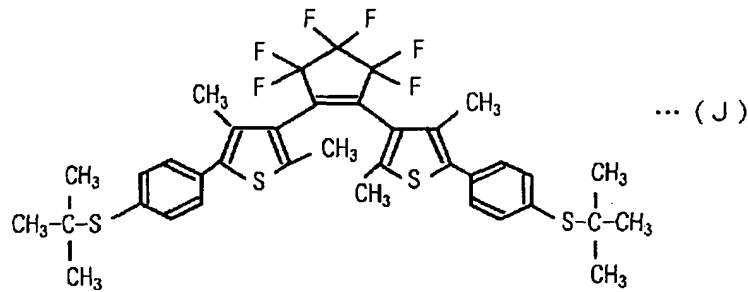
[0 0 4 5]

[化 1 1]



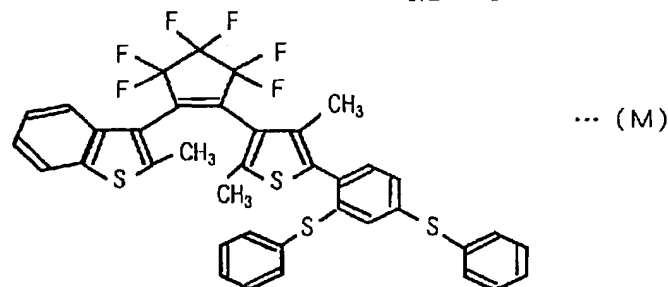
【 0 0 4 6 】

【 化 1 2 】



【0047】

【化13】



【0048】本発明では、このようなジヘテロアリールエテン系化合物等のフォトクロミック材料を用いて、基板上にアモルファス状の該フォトクロミック材料を含む記録層を形成する。

【0049】記録層におけるフォトクロミック材料がアモルファス状であるためには、記録層が透明である必要がある。すなわち結晶化部分があると記録層に不透明な部分が存在することになる。このことは、さらに正確には、記録層のX線回折図により確認できる。例えば光記録媒体より剥離した記録層粉末のX線回折図を測定した場合、アモルファス状のフォトクロミック材料は、長距離秩序がなくなり短距離秩序だけが残っている状態であ

るため、入射X線の散乱によるハロー図形が見られる。

【0050】本発明の近接場光記録媒体における記録層の形成方法としては、特に制限はないが、一般的には塗布法や蒸着法等にて成膜することができる。

【0051】塗布法の場合、前述のジヘテロアリールエテン系化合物等のフォトクロミック材料を、四塩化炭素、ベンゼン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、テトラクロロエタン等の溶媒に分散ないし溶解させて、バーコート、ロールコート、スピンコート等の塗布手段で、基板上に塗布することにより成膜することができる。

【0052】この時、バインダーを実質的に用いること

なく成膜するのが望ましい。仮に、バインダーを用いた場合には、その使用量を該フォトクロミック材料に対して5重量%以下とすることが好ましい。即ち前述したように、本発明の好適化合物であるジヘテロアリールエテン系化合物を用いる特徴は、実質的にバインダーを用いることなく記録層を成膜できることにあり、これにより、フォトクロミック材料分子としてのジヘテロアリールエテン系化合物の存在密度が高く、高密度の記録が可能な光記録媒体が得られる。

【0053】本発明の近接場光記録媒体における、記録層の光学濃度(OD値)は、膜厚100nmに対し通常0.4以上、好ましくは0.6以上である。

【0054】本発明の近接場光記録媒体に使用される基板としては、使用する光に対して透明又は不透明のいずれでも良い。基板の材質としては、ガラス、プラスチック、紙、板状又は箔状の金属など一般の記録材料の支持体が挙げられ、これらのうちプラスチックが種々の点から好適である。プラスチックとしては、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ニトロセルロース、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリサルホン樹脂等が挙げられる。

【0055】このような基板上に形成する記録層の膜厚は0.05~1 μ m、特に0.1~0.6 μ mとするのが好ましい。

【0056】なお、記録層の成膜に当り、バインダーを用いる場合、バインダーとしてはポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、酢酸セルロース、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等を用いることができる。

【0057】また、基板上に記録層を形成する場合、必要に応じて、反射層、下引き層、保護層などを設けることができる。

【0058】このようにして成膜される記録層は、フォトクロミック材料のアモルファス層であるため、その表面が極めて平滑であるが、特に、本発明においては、近接場光記録媒体としての用途から、この記録層の表面は、平坦度(Ra)が3nm以下、好ましくは、1nm以下の平滑性に優れたものであることが好ましい。

【0059】なお、本発明の光記録媒体を用いて近接場光記録を行うためには、エバネッセント光発生源から記録媒体の表面までの距離が数百nm程度であるため、記録媒体表面の凹凸差は100nm以下であることが好ましい。

【0060】本発明の近接場光記録媒体に対する近接場光記録方法は、このような本発明の近接場光記録媒体を用い、この光記録媒体の記録層の全面に予め紫外線を照射して該記録層に含まれるフォトクロミック材料を閉環体にした後、光源の波長よりも微小なサイズのビームス

ポット径を有するエバネッセント光によって該フォトクロミック材料を開環させることにより信号を記録することを特徴とする。

【0061】以下に本発明の近接場光記録方法を、図面を参照してより具体的に説明する。

【0062】図1は、本発明に好適な記録・再生・消去装置の一例を示す概略構成図である。

【0063】波長よりも微小なサイズの光源は、微小電極用キャピラリー(波長よりも微小なサイズの孔径を有するもの、例えば、孔径0.5 μ m以下、好ましくは孔径0.2 μ m以下、より好ましくは孔径0.1 μ m以下)10、He-Neレーザ光1、Arレーザ光2、或いは半導体レーザ光をハーフミラー3を介してガラスファイバー4により導入するか、EL素子を微小電極用キャピラリー10中に構築することにより得ることができる。

【0064】記録・再生・消去には、近視野光走査顕微鏡(フォトンSTM)の原理を採用する。即ち、記録には上記光源を電歪素子5中に装着し、位置制御回路7でまずZ軸方向から記録媒体9へ接近させ(通常0.1 μ m以下の距離)、その後、X、Y軸方向へ走査し、入力情報に従い光源をON・OFFして記録する。この記録により、媒体9の吸光度の変化が誘起される。

【0065】再生は、以下のように行う。光源は上記と同様のものを用いる。ただし、同一キャピラリー10中に記録用とは異なった波長の光を導入して用いてもよい。再生用光源を強度変調する、或いはZ軸方向において位置変調することにより記録面からの反射光(この場合は、記録面の下に反射膜をつける。)或いは透過光を記録面前面或いは後面に置いた光电変換素子6により検出する。また、このような変調をせずに直接検出してもよい。記録により、吸光度の変化した部分からの反射光或いは透過光は変化していることから、記録されたビットとされていないビットとの違い、即ち記録情報は、反射光或いは透過光強度の違いから読み取ることができる。8は、この読み取りのための読取信号処理回路である。

【0066】消去は、紫外光を用いて行う。

【0067】以上のように、フォトクロミック材料を記録材料とし、光源の波長よりも微小なサイズのビームスポット径を有するエバネッセント光を記録・再生・消去光源として用いることにより、ビームスポット径のサイズが0.1 μ mであれば現行の光記録の100倍の密度、またそれが0.01 μ mであれば現行の光記録の10000倍の密度の記録が可能となる。しかも、本発明では記録層がフォトクロミック材料のアモルファス層であるため、フォトクロミック材料分子の存在密度が高く、表面の平滑性に優れた記録層に対して高密度記録を行える。

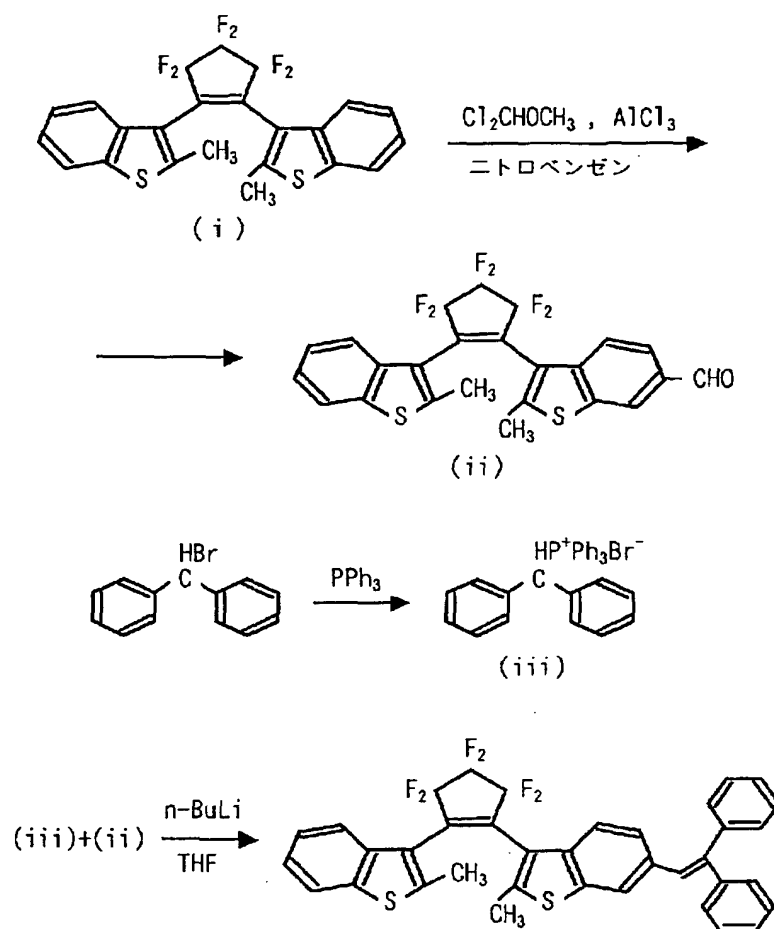
【0068】

【実施例】以下に、製造例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0069】製造例 1

【0070】

【化14】



【0071】上記化合物 (i) 1.4 g (2.99 mmol) にニトロベンゼン 15 ml を加えて氷水で冷却し、 $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ 0.3 ml (3 mmol) を加えた。ここに AlCl_3 403 mg (3 mmol) をすりつぶして加え、クロロホルムで抽出し、ヘキサン-クロロホルム (1:1) の溶媒でカラム分離し、上記化合物 (ii) を得た。反応収率は 70% であった。

【0072】次に、プロモジフェニルメタン 27.4 g (100 mmol) とトリフェニルホスフィン 28.8 g (110 mmol) を、ベンゼン 250 ml に溶かし、16 時間加熱還流した。放冷後、析出した沈殿を濾過し、白色固体 (iii) を得た。反応収率は 30% であった。

【0073】得られた化合物 (iii) 1.06 g (2.09 mmol) を THF (テトラヒドロフラン) に溶かし、アルゴンガス雰囲気下 0℃ で、*n*-ブチルリチウム 1.3 ml (2.09 mmol) を 1 滴ずつ滴下した。20 分攪拌した後、化合物 (ii) 1 g (2.0

(D)

2 mmol) を加え、24 時間室温で攪拌した。

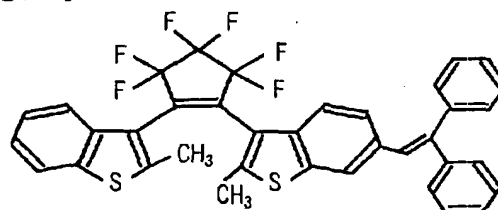
【0074】ジエチルエーテルで抽出し、クロロホルム溶媒カラムにて分離精製した。

【0075】実施例 1

製造例 1 にて得られた下記化合物 (前記例示化合物 (D))。ガラス転移点は 75℃ のヘキサン溶液 (100 mg/10 ml) をガラス基板上に滴下し、スピコート法により薄膜形成した。

【0076】

【化15】



【0077】スピコート条件は回転数 1000 rpm で 5 分間、その後回転数 3000 rpm で 10 秒間と

し、膜厚 350 nm のアモルファス膜よりなる記録層を成膜した。この記録層の膜厚 100 nm あたりの OD 値は 0.7 であった。

【0078】形成されたアモルファス膜の平均表面粗さ (Ra) を AFM (走査型トンネル顕微鏡) で測定したところ、1 nm 以下であった。また得られた記録層には、不透明な部分はなく全面透明であった。

【0079】次に、このようにして作成された光記録媒体を用いて記録・再生・消去を行った。

【0080】光記録は以下のように行った。まず、記録層全面に紫外光 (366 nm) を照射して、青色に着色させた。次いで、近接場顕微鏡 (NSOM (near field scanning optical microscope): Topometrix 社製、TM X2100 Aurora) にセットし、He-Ne レーザ光からの 632.8 nm の光を 1 分間照射した。その後、レーザー光強度を 1/20 にして、全面スキャンした。その結果、約 80 nm 径のスポットが記録されているのが確認された。これらの書き込みスポットは、紫外光 (366 nm) 照射により消去された。

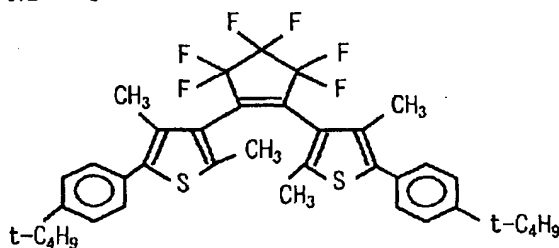
【0081】なお、この光記録媒体について、温度 80 °C、湿度 85 % で 200 時間保持する高温高湿下での保存安定性試験を行った後、上記と同様に記録・再生・消去を行ったところ、正常に信号スポットが検出され、同様に消去可能であった。

【0082】実施例 2

製造例 1 に準じて、下記構造式で表されるビス (2, 4-ジメチル-5-(4-tert-ブチル)フェニルチオフェン-3-イル) ペルフルオロシクロペンテン (前記例示化合物 (A))。ガラス転移点は 70 °C) を合成した。

【0083】

【化 16】



【0084】この化合物 (A) を用いて、実施例 1 と同様にガラス基板上に成膜したところ、膜厚 350 nm のアモルファス膜よりなる記録層を成膜した。この記録層の膜厚 100 nm あたりの OD 値は 0.65 であった。

【0085】形成されたアモルファス膜の平均表面粗さ (Ra) を AFM (走査型トンネル顕微鏡) で測定したところ、1 nm 以下であった。また得られた記録層には、不透明な部分はなく全面透明であった。

【0086】次に、この光記録媒体を用いて実施例 1 と同様に記録・再生・消去を行った。その結果、図 2

(a) に示す如く、約 80 nm 径のスポットが記録されているのが確認された。

【0087】次いで、もう一度同様の書き込み操作を別の場所で行い、読み出しを行った。その結果、図 2

(b) に示す如く、2 つ目の微小スポット (約 80 nm 径) の書き込みが達成された。

【0088】これらの書き込みスポットは、紫外光 (366 nm) 照射により消去された。

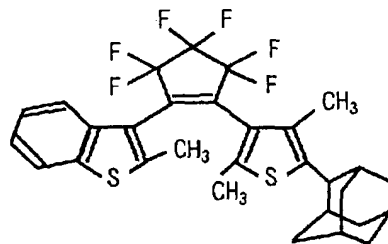
【0089】なお、実施例 1 と同様に行った高温高湿下での保存安定性試験後も、正常に信号記スポットが検出され、同様に消去可能であった。

【0090】比較例 1

実施例 1 における化合物 (D) の代わりに、下記構造式で表される、ガラス転移点 40 °C のペルフルオロシクロペンテン系フォトクロミック化合物を用いて、実施例 1 と同様にガラス基板上に成膜したところ、該化合物からなるアモルファス層が得られたが、この記録層の膜厚 100 nm あたりの OD 値は 0.035 と低く、実施例 1 の 1/20 であった。

【0091】

【化 17】



【0092】次いで、この光記録媒体を用いて実施例 1 と同様に、得られた層に対して光記録を行ったところ、感度は低く、約 80 nm 径のスポットが記録されているのが確認されたが、実施例 1 と同様に高温高湿下での保存安定性試験を行った後、記録スポットを観察したところ、スポット形状が変形しており、正常に検出することができなかった。

【0093】

【発明の効果】以上詳述した通り本発明によれば、ガラス転移点 55 °C 以上の、アモルファス状のフォトクロミック材料を記録層に用いることにより、波長よりも微小なサイズのエバネッセント光を用いて記録・再生・消去可能であり、また記録後の信号の劣化が少ない近接場光記録媒体を提供することができる。

【0094】しかも、アモルファス状であることにより、フォトクロミック材料分子の存在密度が高く、表面の平滑性に優れ、非常に高密度記録が可能な近接場光記録媒体及び近接場光記録方法が提供される。また、該フォトクロミック材料のガラス転移点が 55 °C 以上であることにより、通常の使用において考えられる環境下での、記録済み光記録媒体の信号劣化は避けられ、安定に

維持されるものと推定される。

【図面の簡単な説明】

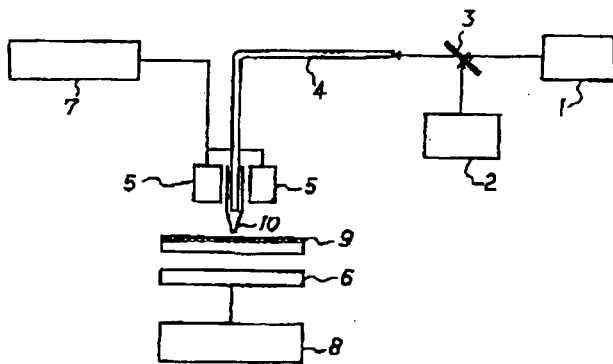
【図 1】 本発明に好適な記録・再生・消去装置の一例を示す概略構成図である。

【図 2】 実施例 1 における記録スポットの NSOM 光学像である。

【符号の説明】

- 1 He-Ne レーザ
- 2 Ar レーザ

【図 1】



【図 2】

